

**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK**

Zoran Anđelić

**ODREĐIVANJE UDJELA β -GLUKANA U
DOMAĆIM SORTAMA PIVARSKOG JEČMA IZ ŽETVE 2012.**

DIPLOMSKI RAD

Osijek, srpanj 2014.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
Zavod za prehrambene tehnologije
Katedra za biotehnologiju
Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija
Nastavni predmet: Tehnologija slada i piva
Tema rada je prihvaćena na IV. sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek održanoj 25. veljače 2013.
Mentor: izv. prof. dr. sc. Vinko Krstanović
Pomoć pri izradi: Kristina Habschied, dpl. ing.

ODREĐIVANJE UDJELA β -GLUKANA U DOMAĆIM SORTAMA PIVARSKOG JEČMA IZ ŽETVE 2012.

Zoran Anđelić, 134-DI 2011

Sažetak:

Sažetak: Ispitivani su udjeli β -glukana u domaćim sortama ječma (s posebnim osvrtom na području Istočne Hrvatske) iz sezone 2012. Uzorci sorti su prikupljeni kao striktno pivarske (B), striktno stočne (F) i kao tzv. kombinirane sorte (BF) koje se mogu koristiti i za slađenje i za druge namjene. Ukupno je ispitano 10 sorti. Dobiveni rezultati pokazuju da je većina ispitivanih sorti (s obzirom na udjel β -glukana) bila u okviru preporučenih vrijednosti ili malo iznad. Rezultati također ukazuju da se sorte vrlo jasno razvrstavaju u određene grupe (B, F, BF), te da faktor sorta utječe, dok faktor lokacija ne utječe statistički značajno ($p < 0,05$) na udjel β -glukana. Ustanovljene su domaće sorte koje imaju odlične ili vrlo dobre vrijednosti za β -glukan (Gazda, Barun) u komparaciji sa standardima Vanessom i Tiffanyjem).

Ključne riječi: domaće sorte ječma, β -glukan

Rad sadrži: 34 stranica
12 slika
4 tablica
0 priloga
24 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

- | | |
|---------------------------------------|---------------|
| 1. doc. dr. sc. Natalija Velić | predsjednik |
| 2. izv.prof. dr. sc. Vinko Krstanović | član-mentor |
| 3. dr. sc. Alojzije Lalić | član |
| 4. izv. prof. Marko Jukić | zamjena člana |

Datum obrane: 18. srpanj, 2014

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek
Faculty of Food Technology Osijek
Department of Bioprocess engineering
Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia

Scientific area: Biotechnical sciences
Scientific field: Food technology
Course title: Technology of malting and brewing
Thesis subject was approved by the Faculty Council of the Faculty of Food Technology at its session no. IV held on February 25, 2013.
Mentor: *Vinko Krstanović*, PhD, associate prof.
Technical assistance: *Kristina Habschied*, MSc; teaching assistant

DETERMINATION OF β -GLUCAN CONTENT IN DOMESTIC BARLEY VARIETIES 2012 *Zoran Anđelić, 134-DI 2011*

Summary: This paper considers the share of β -glucans in domestic barley varieties (from season 25012) on area of Eastern Croatia, with special review on malt and brewing industry recommended values. Samples were gathered as a strictly brewing (B), feed (F) and, so called combined (BF) varieties which can be used for malting, but also for some other purpose. Total of 12 varieties were examined. Also, three locations were considered (Slavonski Brod, Tovarnik and Osijek) in this investigation. The obtained results indicate that most of examined varieties (considering the β -glucan share) were within recommended values or slightly above them. Results also indicate that varieties are easily classified into aforementioned groups (B, F,BF), and that variety affects the share of β -glucans and location does not affect the share of β -glucans in a way that is statistically significant ($p < 0.05$). Furthermore, results show that in total examined spectrum of varieties there are domestic varieties which have excellent or very good values for β -glucan (Gazda, Barun) in comparison with standard varieties (German varieties Vanessa and Tiffany).

Key words: *barley, β -glucan*

Thesis contains: 34 pages
12 figures
4 tables
0 supplements
24 references

Original in: Croatian

Defense committee:

- | | | |
|----|-------------------------------------|--------------|
| 1. | Natalija Velić PhD, assist. prof. | chair person |
| 2. | Vinko Krstanović PhD, assoc. prof.. | supervisor |
| 3. | Alojzije Lalić, sc. ad. | member |
| 4. | Marko Jukić, associate prof. | stand-in |

Defense date: July, 2014

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of the Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

Zahvaljujem obitelji

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. JEČAM	4
2.1.1. Vrste i botaničke karakteristike ječma	Pogreška! Knjižna oznaka nije definirana.
2.1.2. Kemijski sastav ječmenog zrna	7
2.1.3. Primjena ječma u ishrani stoke i pivarstvu	14
3. EKSPERIMENTALNI DIO	15
3.1. ZADATAK	POGREŠKA! KNJIŽNA OZNAKA NIJE DEFINIRANA.
3.2. MATERIJAL I METODE	16
3.2.1. Priprema uzoraka	16
3.2.2. Određivanje β -glukana	16
3.3.3. Statistička obrada rezultata	19
4. REZULTATI	21
5. RASPRAVA	27
6. ZAKLJUČCI	30
7. LITERATURA	32

1.UVOD

Ječam se danas koristi kao sirovina u različitim prehrambenim industrijama. Najčešća primjena je u proizvodnji piva, viskija, žitnih rakija, stočne hrane, te u prehrani ljudi. Pozitivni učinci korištenja ječma u prehrani se uglavnom pripisuju β -glukanima. β -glukani su dijetalna vlakna odnosno polisaharidi koji se sastoje od jedinica glukoze povezanih s β -(1,3) i (1,4)-D glikozidnim vezama.

Najviše su zastupljeni u zrnu zobi i ječma. Nalaze se u hemicelulozi endospermnog tipa, poglavito u staničnim stjenkama. Ječam sadrži čak 5-11% β -glukana, koji su sadržani u endospermu i aleuronskom sloju zrna čiji je udjel u zrnu pretežito genotipski determiniran. Osnovna je sirovina za proizvodnju slada tj. piva, te povišen udjel ovih spojeva rezultira i povišenim udjelom njihovih topljivih frakcija, što ima negativan učinak na kakvoću slada (otežana citoliza, smanjena friabilnost, udjel ekstrakta i fermentabilnost zrna). Ovo je još više potencirano činjenicom da su kod nas u uzgoju ječma veoma malo zastupljene čiste pivarske sorte, pa se za slađenje koriste tzv. pivarsko-stočne sorte koje obično imaju više β -glukana od čistih pivarskih. Tijekom proizvodnje piva topljivi β -glukani uzrokuju značajne procesne probleme (otežana filtrabilnost i smanjena koloidna stabilnost piva, povećanje proizvodnih troškova te ometanje normalnog vrenja sladovine).

Zbog važnosti udjela β -glukana u sladu za niz tehnoloških aspekata u proizvodnji piva (budući se oni ne mogu eliminirati tijekom procesa slađenja zrna, a povećava im se i topljivost), u ovom radu su ispitivani njihovi udjeli u domaćim sortama ječma (PI Osijek). Cilj rada je da se na temelju dobivenih rezultata, te njihovom usporedbom s dostupnim podacima u znanstveno-stručnoj literaturi, procjenjeni kakvoća pojedine sorte ječma s obzirom na ovaj pokazatelj. To može biti veoma korisna znanstvena informacija selekcionarima ječma u daljnjem radu.

2.TEORIJSKI DIO

2.1. Ječam

Ječam potječe iz Etiopije i jugoistočne Azije gdje se uzgajao prije 10 000 godina. Najčešće se upotrebljavao za prehranu ljudi i životinja kao i za proizvodnju alkoholnih pića. Prvi recept za ječmeno vino potječe iz Babilona, 2800 godina prije Krista. Isto tako ječmena voda se već od davnina upotrebljavala u medicinske svrhe (Gagro, 1997.).

Današnje sorte ječma potječu od divljeg ječma *Hordeum spontaneum*, ali se razlikuju od njega. Kod divljeg ječma zrna su bila slabo pričvršćena za klas i sama su ispadala, dok se kod kultiviranog ječma zrno čvrsto drži za klas i mora se vršiti. Zbog velike prilagodljivosti rasta na različitim zemljištima i različitim klimatskim uvjetima ječam je jedna od najznačajnijih žitarica.

Ječam je nutritivno vrlo vrijedna namirnica što je vidljivo iz podataka: 100 g kuhane prekrupe ječma sadrži 123 kcal, dok 100 g cijelog zrna ječma sadrži 207 kcal, također obiluje mineralima i vitaminima: kalijem, fosforom, magnezijem, željezom, cinkom, selenom, magnezijem, vitaminom B skupine, dok drugih vitamina ima u manjim količinama (A, E i K).

Ječam se koristi:

- za proizvodnju slada, koji se najvećim dijelom koristi u proizvodnji piva i alkoholnih pića, te kao prehrambeni slad koji se dodaje sirupima, bombonima i snack proizvodima;
- u prehrambenoj industriji za proizvodnju kruha, dječje hrane, proizvoda bez glutena i kao zamjena za rižu;
- kao stočna hrana.



Slika 1 Ječam [<https://www.google.hr/search?q=je%C4%8Dam&source>] (pristupljeno lipanj 2014)



Slika 2 Klas ječma [www.agro.basf.hr] (pristupljeno lipanj 2014)

2.1.1. Vrste i botaničke karakteristike ječma

Ječam se ubraja u porodicu *Poaceae* (*Gramineae*) odjel *Triticeae*, pododjel *Hordeinae* i rod *Hordeum* koji obuhvaća oko 25 vrsta.

Svi su kultivirani oblici ječma svrstani u jednu vrstu *Hordeumvulgare*. Pripadnici roda *Hordeum* dijele se u tri grupe s obzirom na broj kromosoma: diploidne ($2n=14$ kromosoma), tetraploidne i heksaploidne. Kultivirana vrsta ječma *Hordeumvulgare* na temelju razvijenosti, rasporeda i fertilnosti klasića je podijeljena u pet konvarijeteta:

*Hordeumvulgare*convar. *hexastichon* (višeredni ječam)

*Hordeumvulgare*convar. *intermedium* (prijelazni ječam)

*Hordeumvulgare*convar. *distichon* (dvoredni ječam)

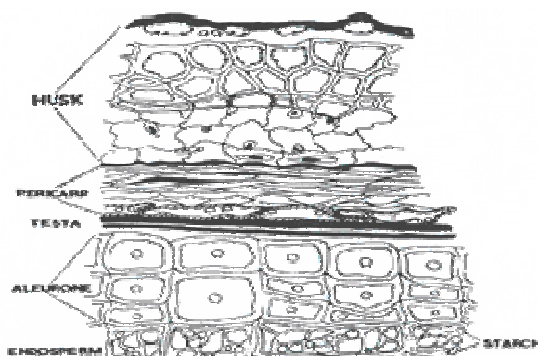
*Hordeumvulgare*convar. *dificiens* (nepotpuni ječam)

*Hordeumvulgare*convar. *labile-irregulare* (labilni ječam)

Ječam je kao kultura mnogo proučavana i ima najkraće vegetacijsko razdoblje od svih žitarica. Nastanak kultiviranog ječma ima puno tumačenja, zasnovanih na botaničkim i genetičkim istraživanjima te arheološkim nalazima. Razlikujemo tri vrste ječma: ozimi, jari i fakultativni odnosno ozimo-jari (može se sijati u jesen i proljeće). Vegetacijsko razdoblje jarog ječma traje 55 do 130 dana, a ozimog ječma 240 do 260 dana.

Zrno ječma se sastoji od tri osnovna dijela:

- omotač (pljevica);
- klica;
- endosperm .



Slika 3 Struktura zrna ječma (Palmer iBathgate, 1976.)

2.1.2. Kemijski sastav ječmenog zrna

Kemijski sastav ječma prikazan u **Tablici 1** ovisi o sorti, klimatskim uvjetima, području uzgoja i o vrsti zemljišta. Zrno ječma sadrži 12 do 20% vode i 80 do 88% suhe tvari.

Tablica 1 Prosječan kemijski sastav ječmenog zrna (%) (Sadadinović, 2008.)

KOMPONENTE	%
Voda	13-14
Proteini	10-11
Nedušičneekstraktivne tvari	60-70
Masti i ulja	2.0-2.2
Celuloza	4.8-5.3
Pepeo	2.3-2.6

Kemijski sastav ječma i njegova hranjiva vrijednost slična je drugim žitaricama. Zbog nešto veće količine celuloze u ovojnici zrna, na koju otpada oko 15% zrna, ječam ima nešto manju energetska vrijednost i manju probavljivost organske tvari (83%) nego kukuruz i pšenica. Manja hranjiva vrijednost ječma je djelom posljedica povećane količine neškrobnih polisaharida u obliku β -glukana u endospermu zrna. Udio ovih antinutritivnih tvari u ječmu se kreće od 15-80 g/kg, a mijenja se ovisno o klimatskim prilikama.

1. Proteini

Udio proteina u ječmu se kreće od 8 do 15%.

Proteini se prema topivosti dijele na četiri skupine:

- albumini – topljivi u vodi, denaturiraju pri povišenim temperaturama, albumin ječma je leukozin;
- globulini – topljivi u 5% otopini K_2SO_4 , djelomično denaturiraju pri zagrijavanju, globulin ječma je edestin;
- prolamini – topljivi u 70% otopini etanola, prolamin ječma je hordein;
- glutelini – topljivi u razrijeđenim kiselinama ili lužinama, glutelin ječma je hordenin (Osborne, 1995.).

Ugljikohidrati

Najveći udio ugljikohidrata nalazi se u endospermu zrna, premda ih ima i u ostalim dijelovima. Škrob zauzima najveći udio u zrnu ječma, a slijede ga celuloza, hemiceluloza i pentozani te šećeri topljivi u vodi.

Škrob je važan osnovni polisaharid u zrnu ječma. U endospermu se nalazi u obliku škrobnih zrnaca (Gaćeša, 1979.). Razlikujemo dva tipa škrobnih granula: 90% velikih granula ovalnog oblika i 10% malih granula loptastog oblika (Marić, 1999.). Pod utjecajem jakih kiselina škrob se razgrađuje, hidrolizira na strukturno različite jedinice amilozu i amilopektin. S jodom daje plavo ljubičastu boju, što predstavlja način za utvrđivanje hidrolize škroba i do kojeg stupnja reakcija hidrolize teče.

Celuloza se u zrnu nalazi u omotaču i štiti zrno od mehaničkih oštećenja i štetočina prilikom formiranja zrna. Sastavljena je od jedinica D-glukoze povezanih β -1,4 vezama, a u zrnu ječma se nalazi u udjelu od 3,5 do 7% na suhu tvar (Žeželj, 1984.).

Hemiceluloza i pentozani razlikuju se po kemijskoj strukturi, molekulskoj masi i topljivosti u vodi, a odgovorni su za čvrstoću endosperma. Hemiceluloza je netopljiva u vodi poput celuloze, a topljiva je u lužinama, dok su pentozani topljivi u vrućoj vodi (Jones i Amos, 1967.). U zrnu ječma razlikuju se dvije vrste hemiceluloze: pljevičastog i endospermnog tipa. Hemiceluloza pljevičastog tipa sadrži malo glukana, mnogo pentozana i malo uronskih kiselina, a endospermnog tipa sadrži mnogo glukana, malo pentozana, bez uronskih kiselina (Gaćeša, 1979.).

Masti

Masti se u ječmu nalaze u aleuronskom sloju i klici od 2,5 do 3%. Monoglicerida ima oko 0,5%, diglicerida oko 3%, a ostatak su trigliceridi oko 95%. Masne kiseline se u zrnu nalaze u slobodnom obliku u količini od 0,1% od čega je 52% linolna, 28% oleinska i oko 11% palmitinska kiselina. Tvari slične mastima su lipoidi, tu se ubrajaju fosfolipidi, fitoesteri i glikolipidi.

U masti se ubrajaju i neke gorke tvari ječma, gorke smole koje se uglavnom nalaze u omotaču (Gaćeša, 1979.).

Vitamini

Vitamini se uglavnom nalaze u klici i u aleuronskom sloju. U ječmu najviše su zastupljeni vitamini B-kompleksa: tiamin, riboflavin, piridoksin te u manjoj količini nikotinska kiselina. Osim B-kompleksa u ječmu se može nalaziti biotin, pantotenska kiselina, folna kiselina i α -aminobenzojeva kiselina.

Od vitamina posebno se ističe djelovanje pantotenske kiseline koja je prijeko potrebna za metabolizam ugljikohidrata, masti i proteina. Taj vitamin ulazi u strukturu koenzima A koji je zadužen za oslobađanje energije iz ugljikohidrata te igra važnu ulogu u metabolizmu masti, zbog čega ječam ima poznati učinak zagrijavanja.

Mineralne tvari

Pepeo predstavlja zaostatak koji ostane nakon potpunog spaljivanja namirnice, a može se reći da predstavlja mjeru mineralnih tvari. Ukupni udio mineralnih tvari u ječmu je 2,5 do 3,3% računato na suhu tvar. Udio mineralnih tvari i sastav uvelike ovise o sastavu zemljišta, klimatskim uvjetima i vrsti gnojiva tijekom uzgoja.

Mineralne tvari u zrnu ječma su: fosfati, silikati, sulfati te kalij, magnezij, kalcij, željezo, natrij. Od makroelemenata su značajni bakar, cink i mangan. Mineralne tvari su bitne kod formiranja zrna, klijanja i kasnije obrade zrna.

Voda

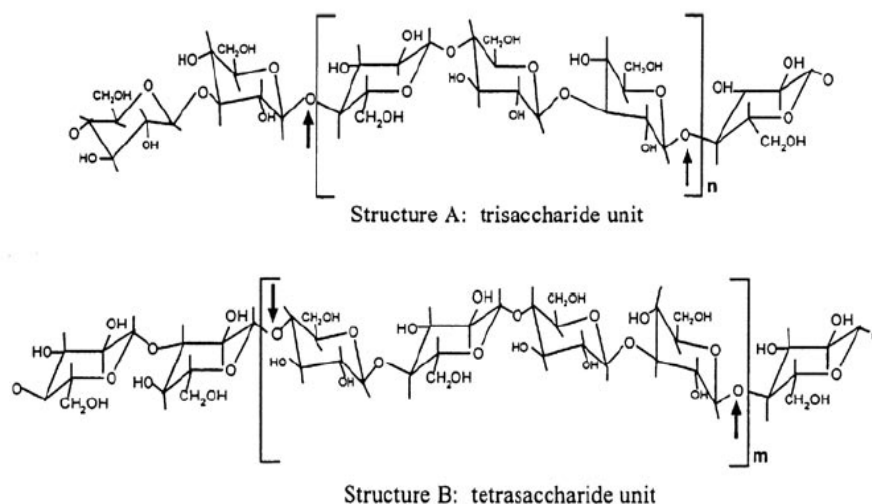
Zrno ječma nakon žetve sadrži od 12 do 20% vlage, što ovisi o vremenskim uvjetima prilikom žetve. Kako bi pravilno uskladištili i čuvali ječam udio vlage mora se sniziti ispod 14%, što postizemo sušenjem. Zrno ječma je živo i diše, a intenzitet disanja ovisi o temperaturi i vlazi. Što su temperatura i vlaga više, jači je intenzitet disanja. Prilikom disanja oslobađaju se toplina, CO₂ i voda što rezultira zagrijavanjem zrna ječma. Nepravilnim skladištenjem može doći do samozagrijavanjarnene mase. Kako bi spriječili samozagrijavanjarnene mase, prije skladištenja zrno je potrebno osušiti na udio vlage ispod 14% (Gaćeša, 1979.).

β-glukani

Nalaze se u bakterijama, algama, kvascima, gljivicama, plijesnima i višim biljkama i zbog toga njihova struktura ovisi o izvoru iz kojeg su izolirani (Zechner-Krpan i sur., 2010.; Gardiner, 2000.; Gardiner iCarter, 2000.; Stone iClarke, 1992.). β-glukani su sastavljeni od molekula glukoze, koje mogu biti povezane β-(1,3), (1,4) i (1,6) glikozidnom vezom. (1,3),(1,4)-β-D-glukani su netopljivi u vodi, a (1,3),(1,6) su topljivi. (1,3),(1,4)-β-D-glukani se najčešće izoliraju iz žitarica, ječma i zobi. U principu je β-glukan linearni polisaharidi koji se može gledati kao celulozni lanac (70% 4-O-β-D-glukopiranozil jedinica) prekinutih s 3-O-β-D-glukopiranozil jedinicama (30%) što dovodi do strukture koju dominantno čine celotrioza i celotetrozamedusobno povezane (1→3) vezama (Woodwardi sur., 1983.).

Premda se nalaze u svim žitaricama, njihova koncentracija je najveća u zobi 4,6 do 4,9% i ječmu 1,8 do 6%, dok ih u pšenici ima mnogo manje od 0,2 do 1%, te u riži 2% (Schönlechneri Berghofer, 2006.). Široko su rasprostranjeni u prirodi. U biljkama funkcioniraju kao strukturni i energetske rezervni materijal. Topljivi i netopljivi β-glukani imaju korisnu primjenu, najčešće u farmaceutskoj, kemijskoj i kozmetičkoj industriji (LaRocheandMichaud, 2007.). (1,3),(1,4)-β-D-glukani imaju nisku molekularnu masu, a u dodiru s vodom stvaraju viskoznu, ljepljivu otopinu (DaisiPerlin, 1982.).

Woodward i suradnici objavili su da se β-glukan iz ječma u otopini javlja u obliku crvolikih lanaca (Woodwardi sur., 1983.). U zrnu ječma razlikujemo dvije vrste hemiceluloze, endospermnog tipa i pljevičastog tipa. Hemiceluloza endospermnog tipa sadrži mnogo β-glukana, a pljevičastog tipa malo β-glukana.



Slika 4 Struktura (1,3),(1,4)-β-D-glukana (CUI SW 2001.)

Svaki β-glukan posjeduje mnogo zanimljivih svojstava i može poboljšati ljudsko zdravlje i imuni sustav (Gardiner, 2000.; GardineriCarter, 2000.). β-glukani iz različitih izvora imaju potencijalnu ulogu u proizvodnji hrane, kao sredstvo za zgušnjavanje hrane, dijetetska vlakna, emulgatore i membrane (LaRocheiMichaud, 2007.; Sucheri sur., 1975.). Dokazano je da žitarice ječam i zob imaju sposobnost snižavanja razine kolesterola u krvi te da dobro djeluju na imunološki sustav.

β-glukani oblikuju viskoznu otopinu u probavnom sustavu, usporavajući apsorpciju glukoze poslije jela, pomažući održanju dobrog odnosa glukoze i inzulina u krvi. Tipična prehrana u gradovima osniva se na visoko rafiniranoj hrani s malim udjelom vlakana koja se brzo probavlja i apsorbira, naglo povećavajući glukozu i inzulin u krvi. Posljedice takvog nepravilnog izbora hrane izazivaju mogućnost nastanka dijabetesa tipa 2. Kada bi β-glukan iz ječma ili sam ječam kao komponenta bili zastupljeni u prehrani, značajno bi se smanjio rizik nekontroliranih oscilacija glukoze i inzulina.

Ravnomjerno smanjivanje glikemijskog indeksa uzrokovano je povećanjem sadržaja (1,3),(1,4)-β-D-glukana u hrani. Pekarski proizvodi i žitarice za doručak imaju visok glikemijski indeks. Zbog toga je pažnja posvećena korištenju žitarica s visokim udjelom vlakana, poput ječma i zobi. Istraživanja pokazuju da viskozni (1,3),(1,4)-β-D-glukani utječu na redukciju razine glukoze u krvi, čak i kod hrane koja daje visok glikemijski odgovor poslije obroka. Tehnike poput obogaćivanja, vodene ekstrakcije ili sušenja smrzanjem, mogu omogućiti upotrebu ječma kao izvora visokovrijednih vlakana za reduciranje glikemijskog

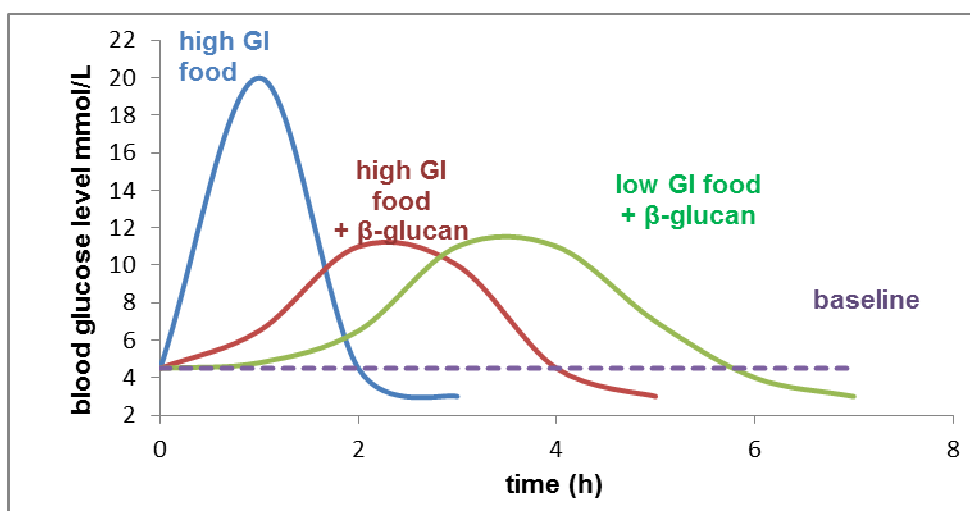
odgovora u tradicionalnoj hrani baziranoj na pšenici, bez negativnih utjecaja na senzorske karakteristike (Cavalleroi sur., 2001.).

Hrana s topljivim prehranbenim vlaknima snižava razinu kolesterola i glukoze u krvi poslije obroka i inzulinski odgovor (Jenkinsi sur., 2000.). Prehrambena vlakna imaju nekoliko zdravih prednosti poput niske metaboličke energije, produljenog osjećaja sitosti te veće probavljivosti (Spiller, 1994.).

Topljiva vlakna β -glukana ječma pospješuju probavu i održavaju povoljnu ravnotežu crijevne mikroflore, pomažu kod snižavanja razine ukupnog i LDL (*engl.* lowdensitylipoprotein) kolesterola te glukoze u krvi, te kod održavanja i regulacije tjelesne mase.

Uvođenjem u prehranu namirnica bogate prehranbenim vlaknima, kao na primjer ječma koji sadrži 5 do 10% β -glukana, može se smanjiti rizik koronarnih srčanih bolesti, dijabetesa tipa 2 i nekih vrste raka (Newman C.W. i Newman R.K.,2006).

Na hrani koja sadrži β -glukane ili respektabilnu količinu zobi može stajati tvrdnja: „Sastojci ljuske zobi utječu na reguliranje glukoze i inzulina u krvi.“ Ova izjava je valjana samo onda, ako kruh sadrži najmanje 0,75 grama β -glukana po porciji što predstavlja 25% od 3 grama preporučenog dnevnog unosa.



Slika 5 Razgradnja glukoze u krvi sa i bez β -glukana (www.pekarskiglasnik.com)

Smeđa krivulja pokazuje visok sadržaj glukoze u krvi i rezultat je konzumiranja bijelog kruha. Ako se u bijeli kruh doda β -glukan (ili adekvatna količina zobi s β -glukanom) tada je glukoza

u krvi, i pored lako probavljivih šećera, raspoređena na četiri sata (zelena krivulja). Kada se u kruh s integralnim žitaricama doda β -glukan (ili određena količina zobi) tada se ista količina glukoze otpušta u krv kroz šest sati (crna krivulja). Visok sadržaj glukoze u kratkom vremenu znači glad.

Osim brojnih pozitivnih učinaka β -glukani imaju i neke negativne učinke. U istraživanjima je naglašeno da β -glukani imaju nisku metaboličku energiju. β -glukani mogu oštetiti nutritivni status apsorbirajući drugenutrijente iz dijetete. Malo je poznato o učinku dijetete bogate vlaknima u biološkoj iskoristivosti vitamina. Ako β -glukani fizički spriječe apsorpciju lipida iz probavnog trakta, jer su vlakna ljepljiva i viskozna u otopini (stvaraju barijeru), apsorpcija vitamina topljivih u mastima također će biti smanjena. Esencijalnih nutrijenata poput vitamina A, željeza i kalcija, ima vrlo malo kod pojedinih populacijskih skupina, pa bi te skupine mogle postati rizičnije ukoliko se nastavi nekontrolirano dodavati produkte vlakana u dijetetske proizvode, kao što je to trenutačno trend (Toma i Curtis, 1986.).

2.1.3. Primjena ječma u ishrani stoke i pivarstvu

Najveća primjena ječma služi upravo kao hrana za preživače, perad, koze, svinje, ribe. Unatoč činjenici da je ječam bitna žitarica za ishranu stoke, visoke razine β -glukana u ječmu dovode do smanjenja tjelesne težine životinja, a posebno peradi i svinja jer β -glukani formiraju gel strukture u probavnom traktu. Kod tovnih pilića (brojlara) i prasadi veće količine ječma u smjesi (preko 18%) izazivaju smanjenje napredovanja na težini što je uzrokovano pojačanim bubrenjem β -glukana, pri čemu se povećava viskoznostsadržaja crijeva te onemogućava normalno odvijanje probave i resorpcije hranjivih tvari.

Nepovoljan učinak β -glukana iz ječma na ishranu stoke riješen je proizvodnjom sintetskih enzima za razgradnju neškrobnih polisaharida (β -glukanaza), koji se kombiniraju u smjese na bazi ječma. U tim slučajevima moguće je koristiti i veće količine ječma u smjesama.

β -glukani u većim količinama dovode do poteškoća i u procesu proizvodnje piva i slada. Nalaze se u staničnim stjenkama endosperma ječma te degradacijom iste dolazi do promjene razine β -glukana. To je usko povezano s uspješnom proizvodnjom slada te se smatraju nepoželjnim jer dovode do poteškoća pri filtraciji u procesu proizvodnje piva zbog nepotpune hidrolize sastojaka, a ujedno i β -glukana stanične stjenke.

2.2 PROIZVODNJA SLADA


Slad dobijemo u tehnološkom postupku kada zrnje žitarica koje je proklijalo osušimo.

Svrha reguliranog postupka vođenja klijanja u proizvodnji slada je:

- sinteza ili aktivacija čitavog niza enzima, i
- djelovanje ovih enzima na različite grupe sastojaka zrna žitarica.

Proizvod dobiven klijanjem naziva se zeleni slad; a nakon sušenja osušeni ili suhi slad odnosno slad.

Tablica 2 Faze slađenja od ječma do slada (Schuhuster 1985)

JEČAM	Skladištenje	vlaga temperatura	12-14% 12 °C
	Močenje	udjel vode	45%
	Klijanje	vrijeme temperatura	5 dana 12-16 °C
	Sušenje	temperatura vlažnost	iznad 85 °C 4%
SLAD	uklanjanje korijenčića i klice, uskladištenje		

Tehnološki proces slađenja ječma se sastoji od pet odjeljenih tehnoloških faza:

- čišćenje i sortiranje ječma
- močenje sortiranog ječmenog zrna
- klijanje namočenog zrna
- sušenje zelenog slada
- dorada osušenog slada (Schuster i sur. 1988).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Cilj istraživanja bio je odrediti udio β -glukana u domaćim pivarskim stočnim i pivarsko-stočnim sortama ječma uroda 2012. godine s tri različite lokacije (Osijek , Tovarnik i Slavonski Brod).

3.2. MATERIJAL I METODE

Određivanje β -glukana provedeno je na deset različitih sorti ječma (Rex, Barun, Bingo, , Bravo, Gazda, Vanessa, Tiffany, Lord, Maxim i Premium) sa tri različite lokacije (Osijek, Tovarnik, Slavonski Brod) standardnom enzimskom AACC metodom 32-23. (Megazyme metoda).

3.2.1. PRIPREMA UZORAKA

Uzorci ječma za slađenje dobiveni su od Poljoprivrednog Instituta Osijek koji vrši dugogodišnju selekciju ječma za različite namjene. Uzorci su sakupljani kroz dvije sezone (2011. i 2012. god.) iz sortnih pokusa koji su postavljeni po standardnom tzv. "slučajnom bloknom rasporedu" u četiri ponavljanja, svako ponavljanje sadrži 25 članova, razmak između redova u parcelici je 13,5 cm, a širina parcelice iznosi $[8 \text{ (redova)} \times 13,5 \text{ cm} = 1,08 \text{ metara}]$, dužina požete parcelice je 7 metara, tako da je površina jedne parcelice po ponavljanju $7,56 \text{ m}^2$. Prikupljeno je po 5 kg ječma od svake sorte tijekom svake sezone sa tri lokacije (Slavonski Brod, Tovarnik, Osijek). Neposredno nakon žetve prikupljeni materijal je spremljen kao dorađeno i netretirano zrno, te do analize čuvan na suhom i hladnom mjestu (do 20°C) oko tri mjeseca da bi se prevladala postžetvena "pospanost zrna".

3.2.2. Određivanje β -glukana

Za određivanje β -glukana u uzorcima dobivenog ječmenog brašna korištena je enzimska AACC metoda 32-23 (Određivanje β -glukana u ječmu i zobi – Brzi enzimski postupak) korištenjem Megazyme enzimskog kita.

Uzorak i standard odvažu se u kivete te se doda određena količina etanola i natrijevog fosfata, a zatim vorteksira. Naizmjenice se inkubira u kipućoj vodenoj kupelji i vorteksira tri minute, a zatim se inkubira na 50°C , pet minuta. Dodaje se enzim lihenaza, zatvore se kivete, te se ponovo inkubira na 50°C , sat vremena uz vorteksiranje svakih 15 minuta. Nakon sat vremena dodaje se natrijev acetat, vorteksira, a zatim centrifugira 10 minuta pri 1000 okretaja u minuti. Alikvot se razdjeli u tri kivete, u prve dvije se doda enzim

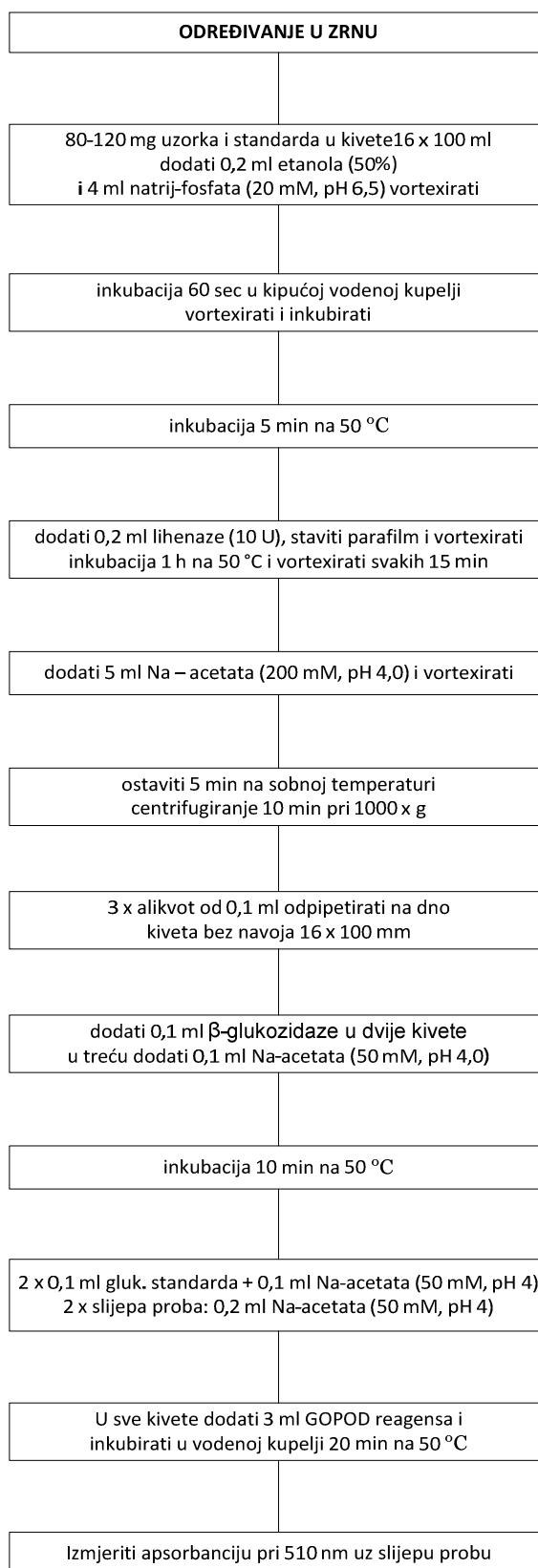
β -glukozidaza, a u treću natrijev acetat. Inkubira se na temperaturi od 50 °C, 10 minuta. U posebne dvije kivete pripremi se glukozni standard s natrijevim acetatom, a u trećoj samo natrij acetat. Zatim se u sve kivete doda GOPOD reagens, te se inkubira 20 minuta na 50 °C. Slijedi mjerenje apsorbancije pri 510 nanometara uz slijepu probu.



Slika 6 Uzorci spremni za mjerenje apsorbancije



Slika 7 Spektrofotometar



Slika 8 Shema određivanja β-glukana u zrnu ječma (AACC metoda 32-23; Megazyme).

3.2.3. Statistička obrada rezultata

Rezultati su prikazani kao srednja vrijednost ponavljanja \pm standardna devijacija. Analiza varijance (one-way ANOVA) i potom Fischer-ov LSD test najmanje značajne razlike (*engl.* least significant difference) provedeni su upotrebom programa Statistica 8 i Microsoft Office Excel 2007.

4. REZULTATI

Tablice 2 i 3 prikazuju udjele β -glukana u ispitivanim sortama s obzirom na sortu i lokaciju, te međusobne razlike između lokacija.

Tablica 2 Udio β -glukana u stočnim i pivarsko-stočnim sortama ječma

SORTA	β-Glukan (g/100 g)	β-Glukan (g/100 g s.t.)
REX_OS	3,83	4,30
REX_SB	3,35	3,76
REX_TO	4,08	4,57
BARUN_OS	3,29	3,70
BARUN_SB	2,99	3,35
BARUN_TO	3,83	4,28
BINGO_OS	3,77	4,24
BINGO_SB	3,50	3,93
BINGO_TO	4,13	4,63
BRAVO_OS	3,78	4,25
BRAVO_SB	3,61	4,05
BRAVO_TO*	4,34	4,87
VANESSA_OS	2,34	2,63
VANESSA_SB**	2,29	2,58
VANESSA_TO	2,40	2,70
TIFANNY_OS	2,97	3,34
TIFANNY_SB	2,80	3,15
TIFANNY_TO	3,31	3,71
MAXIM_OS	3,03	3,41
MAXIM_SB	2,99	3,35
MAXIM_TO	3,79	4,24
PREMIUM_OS	2,96	3,33
PREMIUM_SB	3,17	3,59
PREMIUM_TO	3,60	4,03
GAZDA_SB	2,90	3,26
GAZDA_TO	3,26	3,64
LORD_OS	4,05	4,41
LORD_SB	3,67	3,99
LORD_TO	3,59	3,92

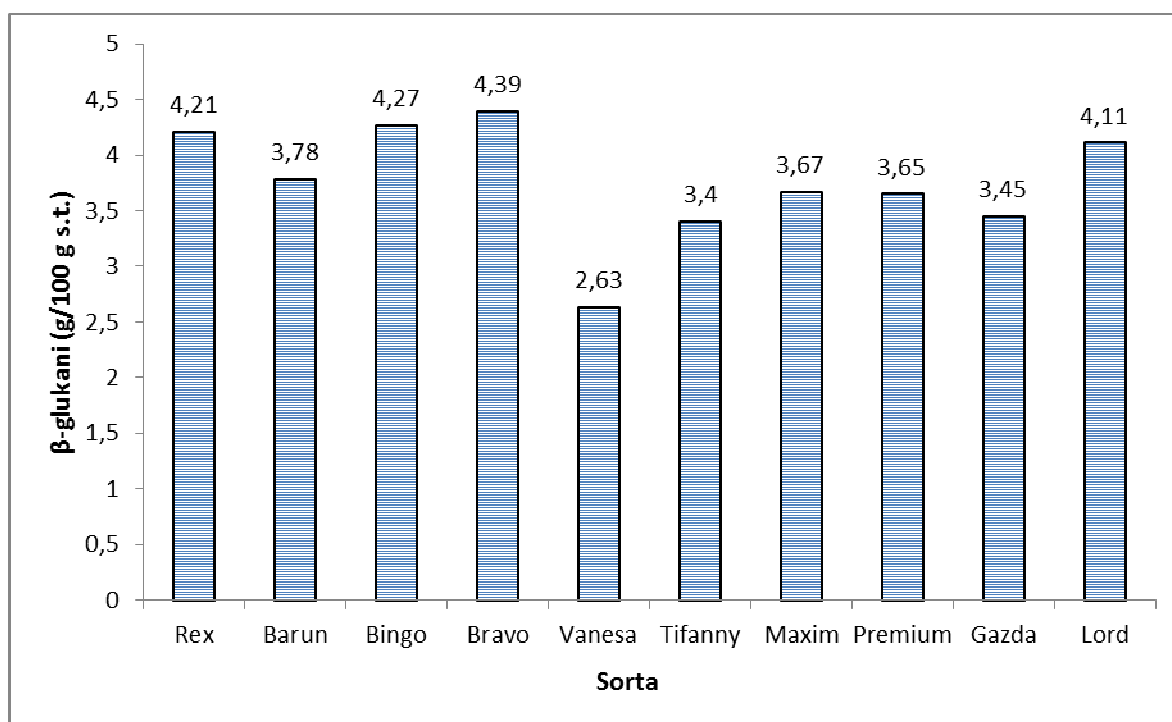
* Maksimalne vrijednosti udjela β -glukana na pojedinim lokacijama

** Minimalne vrijednosti udjela β -glukana na pojedinim lokacijama

Tablica 3 Prosječna aktivnost β -glukana u pivarskim, pivarsko-stočnim i stočnim sortama ječma na sve tri lokacije

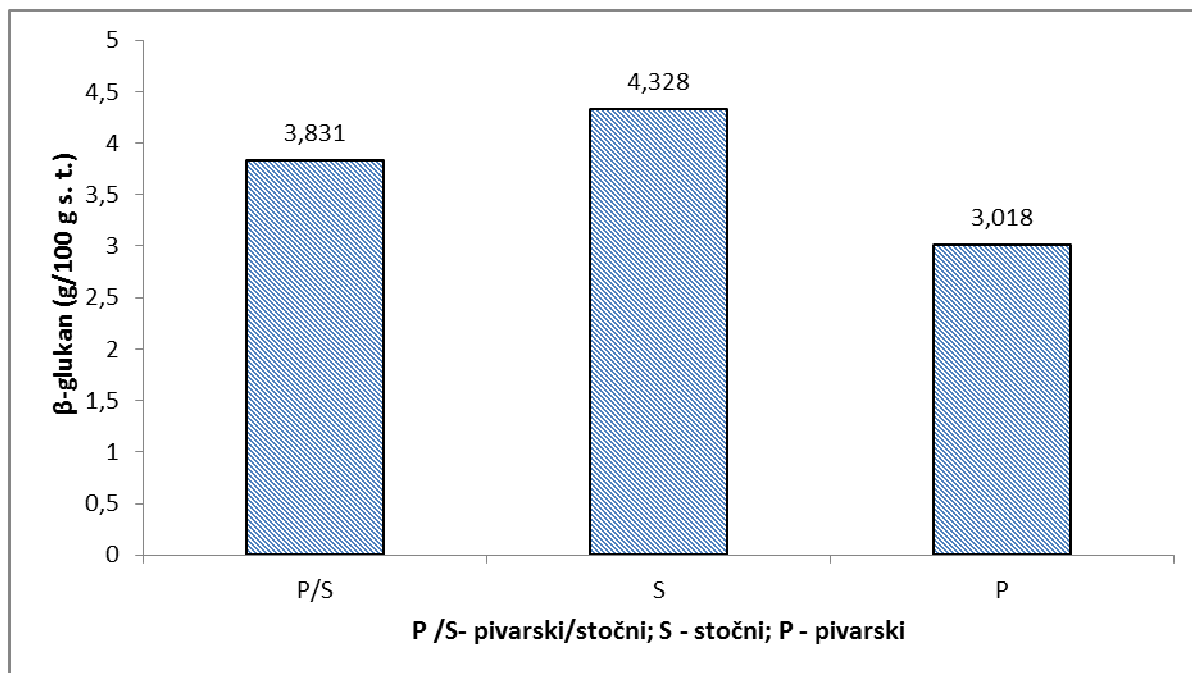
β-GLUKANI (g/100 g s.t.)					
SORTA	NAMJENA	OSIJEK	SLAVONSK I BROD	TOVARNIK	PROSJEK
Rex	P/S	4,3	3,76	4,57	4,21
Barun	P/S	3,7	3,35	4,28	3,78
Bingo	S	4,24	3,93	4,63	4,27
Bravo	S	4,25	4,05	4,87	4,39
Vanesa	P	2,63	2,58	2,7	2,63
Tiffany	P	3,34	3,15	3,71	3,4
Maxim	P/S	3,41	3,35	4,24	3,67
Premium	P/S	3,33	3,59	4,03	3,65
Gazda	P/S		3,26	3,64	3,45
Lord	P/S	4,41	3,99	3,92	4,11

Na slikama 9-12 prikazani su udjeli β -glukana u ispitivanim sortama s obzirom na sortu, lokaciju, te međusobne razlike između lokacija. Nadalje, prikazane su razlike u udjelu β -glukana između grupa sorti (pivarske, pivarsko stočne i stočne).



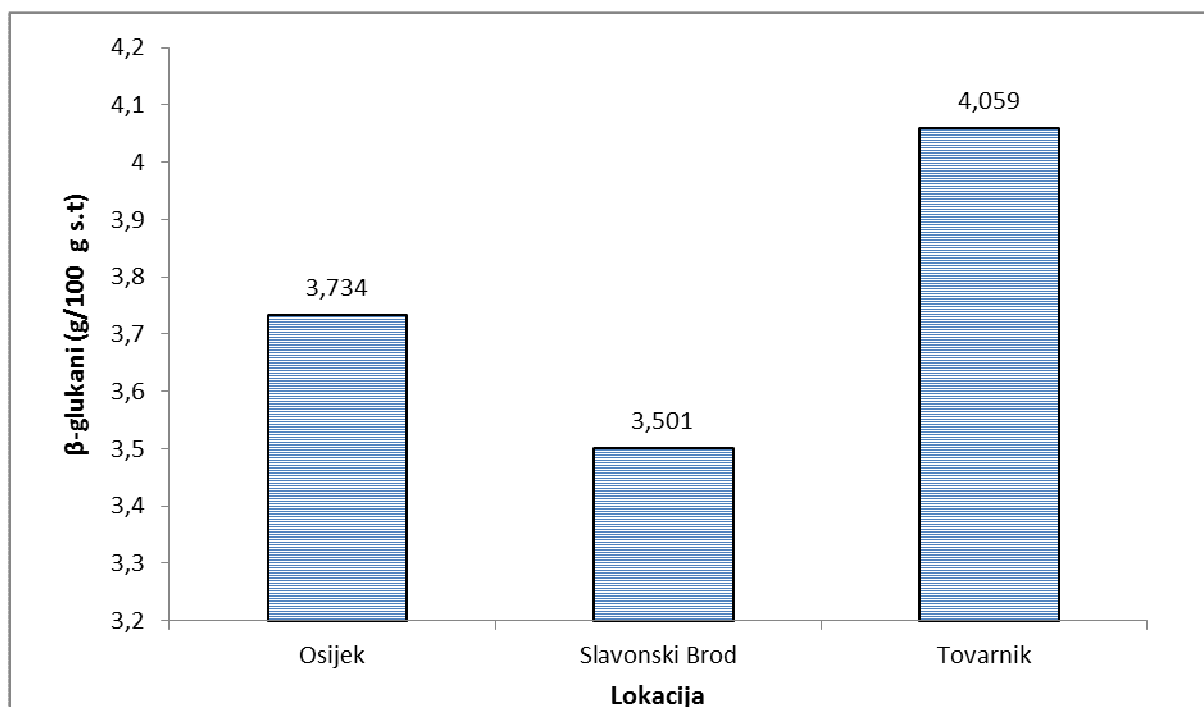
Slika 9 Prosječni udjeli β -glukana u pojedinim stočnim i pivarsko-stočnim sortama ječma na svim lokacijama

(Srednje vrijednosti označene istim slovom nisu statistički značajno različite ($p < 0,05$) prema Fisherovom LSD testu najmanje značajne razlike)



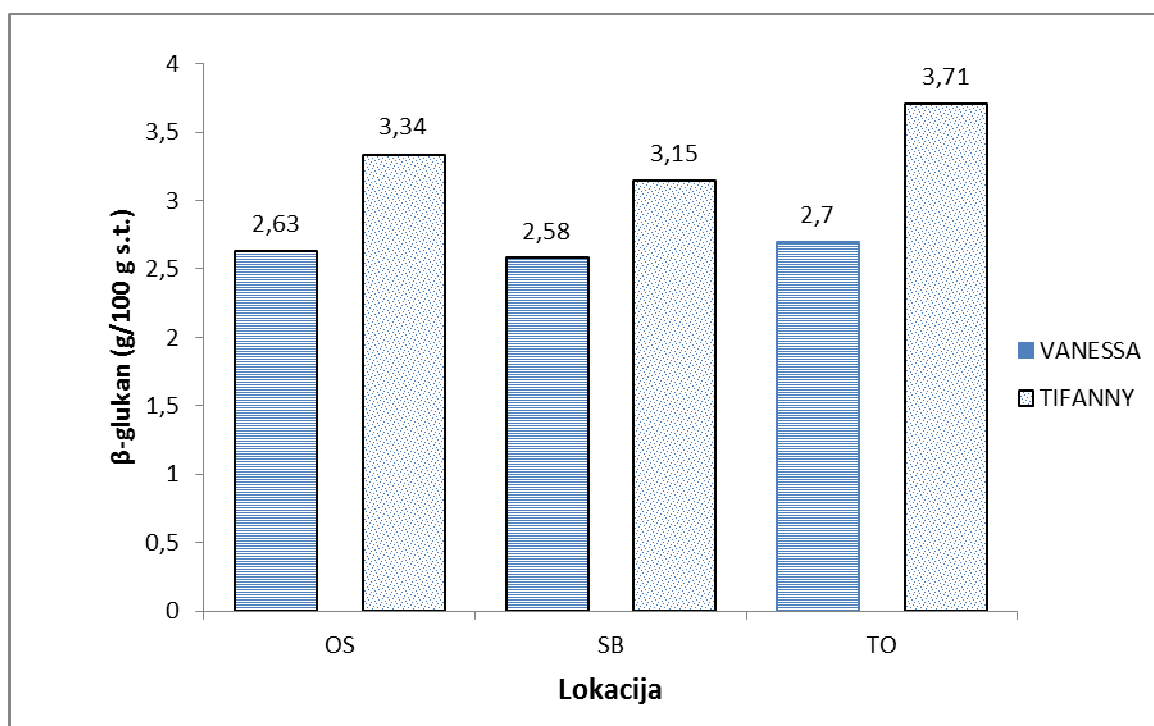
Slika 10 Prosječni udjeli β-glukana u pivarskim, stočnim i pivarsko-stočnim sortama ječma

(Srednje vrijednosti označene istim slovom nisu statistički značajno različite ($p < 0,05$) prema Fisherovom LSD testu najmanje značajne razlike)



Slika 11 Prosječni udjeli β-glukana u stočnim sortama ječma prema lokaciji

(Srednje vrijednosti označene istim slovom nisu statistički značajno različite ($p < 0,05$) prema Fisherovom LSD testu najmanje značajne razlike)



Slika 12 Udjeli β -glukana u pivarskim sortama ječma

5.RASPRAVA

Prije razmatranja ukupnih rezultata treba imati u vidu da udjel β -glukana tijekom slađenja opada proporcionalno povećanju prhkosti (razgrađenosti, friabilnosti) zrna ječma od oko 4% do oko 0,7% (Kunze, 1999.) mada treba naglasiti da postoje izrazita odstupanja kod pojedinih sorti ali se ona mogu zanemariti kada se promatraju namjenske sorte (dakle karakteristične grupe sorti) poput već navedenih pivarskih, pivarsko-stočnih, stočnih, golozrnih i dr. Probleme u proizvodnji uzrokuju samo topljivi β -glukani koji završavaju u slakovini (Stuart, 1988.) dok se netopljivi β -glukani na temperaturama ukomljavanja (iznad 65° C) istalože. Struktura i međusobni odnos pojedinih frakcija β -glukana ima također određenu važnost za njihovu topljivost (Kanauchi, 2011.). Zbog toga se u specifikacijama za preporučenu kakvoću pivarskog ječma (dvoredog i šestoredog) ne propisuju vrijednosti za udjel β -glukana u polaznom ječmu već se se propisuju vrijednosti za njihov udjel u standardnom svijetlom sladu. Pri tome se navode vrijednosti od < 200mg/L, pa do 250 mg/L opet vezano za problematiku topljivih frakcija β -glukana (Narzis, 1999.). Razlike se pojavljuju kao rezultat različitih uvjeta uzgoja u pojedinim svjetskim regijama koje su najznačajnije za proizvodnju pivarskog ječma (Europa, Sj. Amerika i Australija). Smatra su uobičajenim u pivarskoj praksi da se navedene vrijednosti za β -glukane u sladu mogu postići ako polazni ječam sadrži oko 4 g/100 g s.t. (EBC, 1998.). Važno je znati da je β -glukan pretežito genotipski određen svojstvom sorte (Sacher, 2008.), te su oni u tome slični pentozanima u pšenici i glijadinima i hordeinima kao strukturnim proteinima u pšenici odnosno ječmu. Navedeni spojevi se štoviše smatraju se relativno konstantnim svojstvom sorte, pa se preko njihova udjela često određuje čistoća pojedine sorte. treba naglasiti da se na navedene spojeve može utjecati procesnim rješenjima tijekom slađenja, odnosno da se gore navedene odnosi na razliku između ovih spojeva i pretežito fenotipski (genotip + lokacija + agroklimatski uvjeti + agrotehničke mjere u proizvodnji) određenih faktora (ukupni i topljivi dušik, albuminske i globulinske frakcije proteina, ekstrakt, masa 1000 zrna i dr. (Lalić, 2008.).

Temeljem gore rečenog rezultati prikazani u **tablice 3 i 4** pokazuju da se udjel β -glukana se kretao u rasponu (2,58-4,87 g/100 g s. t.) što je u skladu s različitim istraživanjima provedenim u svijetu (Lee i sur., 1997.; Demirbas, 2005.). Stočni ječam sorte Bravo s područja Tovarnika imao je najveći udio β -glukana 4,87 g/100 g s. t. . Na drugom mjestu je stočna sorta Bingo sa 4,63 g/100 g s.t .dok je na području Osijeka sorta s najvećim udjelom β -glukana bila pivarsko-stočna sorta Lord 4,41 g/100 g.s.t., zatim sorta Rex sa 4,3 g/100 g .s.t. , a sa područja Slavonskog Broda najveći udio β -glukana imala je stočna sorta Bravo 4,05 g/100 g.s.t pa sorta Lord sa 3,99 g/100 g s.t. . Najmanji udio β -glukana sadržavao

je pivarski ječam sorte Vanessa s područja Slavonskog Broda 2,58 g/100 g s. t.. Sorta Vanessa imala je najmanji udio β -glukana i na lokaciji Osijeka i Tovarnika (2,63 g/100 g s. t. , 2,7 g/100 g s. t.). Prosječni udjel β -glukana u pojedinim ispitivanim sortama ječma na svim lokacijama, (pri čemu vrijednosti označene istim slovom nisu statistički značajno različite ($p < 0,05$) prema Fisherovom LSD testu najmanje značajne razlike), prelaze preporučene vrijednosti za β -glukane kod određenih sorti.

Na **slikama 9-12** prikazani rezultati određivanja β -glukana u različito grupiranim sortama ječma (pivarskim (B-brewing varietey; pivarsko-stočnim BF-brewing/feed variety; i stočni F- feed variety) iz uroda 2012.godine s istih lokacija. Nadalje, također se uočava da je vrlo mali broj sorti koje imaju značajno niže udjele β -glukane od preporučenih. Navedena tvrdnja se međutim može relativizirati ako se promatraju vrijednosti izlučene za određene grupe sorti **slika 10**. Vrijednosti za β -glukane prikazane na ovoj slici prikazuju prosječne udjele β -glukana u pivarskim, stočnim i pivarsko-stočnim sortama ječma i uočava se da su vrijednosti označene različitim slovima za svaku grupu sorti tj., da su statistički značajno različite ($p < 0,05$), što je bilo i očekivano, a sukladno gore navedenom da su β -glukani pretežito genotipski određeno svojstvo sorte. Rezultati prikazani na **slici 11** (prosječni udjeli β -glukana pivarskim, stočnim i pivarsko-stočnim sortama ječma prema lokaciji), međutim, pokazuju da lokacija ne utječe statistički značajno na njihov udjel u ječmu. Ovo se odnosi na većinu ispitivanih sorti. Pivarske sorte ječma imale su najniži prosječan udjel β -glukana u ispitivanim sortama. Ovome je tome najviše doprinosila sorta Vanessa, štoviše sorte Gazda i Barun su bile po vrijednostima za udjel β -glukana bolje od čiste pivarske sorte Tiffany. Nadalje, sorta Vanessa bila je manje podložna utjecaju lokacije u odnosu na sortu Tiffany (**slika 12**). Na **slici 9** su prikazani prosječni udjeli β -glukana u pojedinim stočnim i pivarsko-stočnim sortama ječma na svim lokacijama. Stočne sorte Bravo i Bingo imale su najveće prosječne udjele β -glukana (4,39 g i 4,27 g/100 g s. t.) dok su nešto manje vrijednosti, ali ne statistički značajno manje, izmjerene kod sorti Rex i Lord (4,21 g i 4,11 g/100 g s. t.). Najmanji udio β -glukana imale su pivarske sorte Vanesa (2,63 g/100 g s. t.) i Tiffany 3,4g/100 g s.t. Zaključujemo sa slike da sorte Gazda (3,45 g/100 g s.t.) i Premium (3,65 g/100 g s.t.) imaju također svojstva kao povoljne sladarske sorte.

Na **slici 10** su prikazani prosječni udjeli β -glukana u pivarskim, stočnim i pivarsko-stočnim sortama ječma. Najveći udio β -glukana nalazi se u stočnim sortama (4,328 g/100 g s. t.), a najmanji u pivarskim sortama te iznosi (3,018 g/100 g s. t.).

Promatrajući sve sorte uočava se da su njemačke pivarske sorte imale najmanje udjela β -glukana a stočne Bravo i Bingo najviše.

6.ZAKLJUČCI

Na osnovi rezultata istraživanja provedenih u ovom radu, mogu se izvesti slijedeći zaključci:

1. Vrijednosti dobivene za β -glukane su kod većine ispitivanih sorti bile na gornjoj granici preporučnoj za primjenu ječma u sladarstvu.
2. Potvrđene su dobre vrijednosti za β -glukane za pivarske sorte Tiffany i Vanessa.
3. Najveći udjel β -glukana u ispitivanom sortimentu imaju stočne sorte (Bravo i Bingo).
4. Sorte pokazuju statistički značajne razlike kad se izdvoje u grupe kao (pivarske, pivarsko stočne i stočne).
5. Ustanovljeno je da na udjel β -glukana u zrnju najznačajnije utječe sama sorta, dok lokacija ne utječe statistički značajno.
6. Ustanovljene su dobre vrijednosti za β -glukane za domaću sortu ječma Gazda.

7.LITERATURA

European Brewery Convention, Analytica 5. Ed. Fachverlag Hans Carl, D-Nurnberg, 1998.

Gaćeša S: *Tehnologija slada sa sirovinama za tehnologiju piva*. Poslovna zajednica industrije piva i slada Jugoslavije, Beograd, 1979.

Gagro M: *Ratarstvo obiteljskog gospodarstva : žitarice i zrnate mahunarke*. Hrvatsko agronomsko društvo, Zagreb, 1997.

Gagula G: *Određivanje udjela β -glukana u domaćim sortama pivarskoga ječma : Specijalistički rad*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2013.

Gupta M, Abu-Ghannam N, Gallagher E: Barley for Brewing: Characteristic changes uring malting, brewing and applications of its by-products. *Comprehensive reviews in food science and food safety* 9: 318-328, 2010.

Hough JS, Briggs, DE, Stevens, R: *Naučni aspekti sladarstva i pivarstva*. (preveo Gaćeša, S.), Poslovno udruženje industrije piva i slada Jugoslavije, Beograd, 1976.

Kanauchi M., Ishikura W, Bamforth C.W.: β - Glucans and Pentosans and their Degradation Products in Commercial Beers. *Journal Of The Institute Of Brewing*. 117 (1), 120-124, 2011.

Kunze W: *Technology Brewing and Malting*. 2nd revised ed. VLB, Berlin, 1999.

Lalić A, Kovačević J: Stanje i budućnost domaće proizvodnje pivarskog ječma i slada.

Svijet piva 21:6-12, 1999.

Lalić i sur., 2008.: Spring Barley Genotypes Traits Regarding Genotype : Environment Interaction to Croatian Environments. *Cereal Research Communications*

Marić V: *Tehnologija piva*. Veleučilište u Karlovcu, Karlovac, 2009.

Marković B: *Ispitivanje pivarske kakvoće sorti ječma Vanessa i Tiffany : Diplomski rad*, Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2013.

Narziss L: *Die Technologie Der Malzbereitung*, 7 ed., F.Enke, Stuttgart, 1999..

Sacher B.: *Trials for the optimisation of use of soft-wheat varieties in malting and brewing*, Dissertation, TU Munchen –Weihenstephan 1988.

Sadadinović J: *Organska tehnologija*, Tuzla, 2008.

Schuster K, Narziss L, Weinfurter L: *Die Technologie der Würzebereitung*. Ed. Hans Leberle. Ferdinand Enke, 1985.

Skendi A. i sur: Structure and archeological properties of water soluble β -glucans from oat cultivars of *Avena sativa* and *Avena bysantina*. *Journal of Cereal Science* 38:15-31, 2003.

- Stuart I.M., i sur. Varietal and enviromental variations in (1-3,1-4) β -glucan levels and (1-3,1-4) β -glucanase potential in barley: Relationship to malting quality, *Journal of Cereal Science* Vol. 7(1).61-71, 1988.
- Štefanić K, Marić V: *Pivarski rječnik*. Jugoslavensko udruženje pivovara, Beograd, 1990.
- Gospodarski list 2012 <http://www.gospodarski.hr/Publication/2012/18/sjetva-ozimih-zitarica/7684> (pristupljeno lipanj 2014).
- Slika : Ječam [<https://www.google.hr/search?q=je%C4%8Dam&source>] (pristupljeno lipanj 2014)
- Slika : Klas ječma [www.agro.basf.hr] (pristupljeno lipanj 2014)
- Razgradnja glukoze u krvi sa i bez β -glukana [www.pekarskiglasnik.com] (pristupljeno lipanj 2014)
- VitaminPROS 2012. <http://www.vitaminpros.com/barley-beta-glucan.htm> 2011. (pristupljeno lipanj 2014.)